

PCT/JP 03/10873

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30.09.03

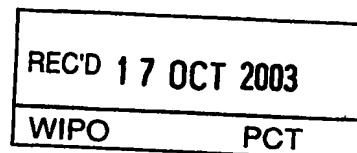
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   8 月 2 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 5 2 0 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 5 2 0 7 0 ]

出   願   人            旭化成株式会社  
Applicant(s):

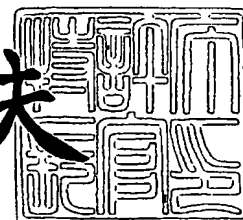


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 5 5 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1020618  
【提出日】 平成14年 8月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 D01F 6/30  
【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 森田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 山崎 斉

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 松尾 輝彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

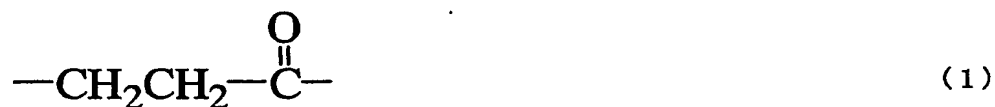
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトン繊維およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰返し単位の 9 5 モル % 以上が化学式 (1) で示されるポリケトンからなるポリケトン繊維であって、該ポリケトン繊維をヘキサフルオロイソプロパノール中に 0. 1 質量 % となるように溶解し、石英セル中、走査速度 = 2 0 0 n m / 分、データ取り込み間隔 = 0. 5 n m で、該溶液の紫外線吸収スペクトルを測定したときに、2 1 0 ~ 2 4 0 n m 波長に見られる吸光度の極小値が 0. 5 以下であることを特徴とするポリケトン繊維。

【化 1】



【請求項 2】 ポリケトン繊維が、ポリケトンを亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトン繊維。

【請求項 3】 弾性率が 2 0 0 c N / d t e x 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリケトン繊維。

【請求項 4】 繰返し単位の 9 5 モル % 以上が式 (1) で示されるポリケトンに溶剤に溶解したポリケトン溶液を用いるポリケトン繊維の製造方法において、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトンが、2 1 0 ~ 2 4 0 n m 波長に 0. 5 以下となる吸光度の極小値をもつ紫外線吸収スペクトルを与えることを特徴とするポリケトン繊維の製造方法（尚、紫外線吸収スペクトルは、ポリケトンにヘキサフルオロイソプロパノール中に 0. 1 質量 % となるように溶解した溶液を、石英セル中、走査速度 = 2 0 0 n m / 分、データ取り込み間隔 = 0. 5 n m で測定する）。

## 【化2】



【請求項5】 繰り返し単位の95モル%以上が式(1)で示されるポリケトンを亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用いるポリケトン繊維の製造方法において、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間(P分間とする)を1分間ごとに区切り、(t-1)分間目の加熱温度とt分間目の加熱温度の相加平均を $T_t$ (°K)としたときに、式(2)を満足することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

## 【化3】



## 【数1】

$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[ \exp\left(\frac{-8547}{T_t}\right) \right] \leq 1.00 \quad (2)$$

尚、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間に1分未満の端数がある場合は、その端数は削除してP分間とする。また、tは1～P分間までの自然数である。

【請求項6】 式(3)を満足することを特徴とする請求項5記載のポリケトン繊維の製造方法。

【数 2】

$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[ \exp \left( \frac{-8547}{T_t} \right) \right] \leq 0.60 \quad (3)$$

【請求項 7】 紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度が 60～100℃であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項 8】 ポリケトンが 10～60℃の温度で 10 時間以内に溶解され、溶解後に 60～80℃の温度で紡糸口金から吐出するまでの時間が 3 時間以内であることを特徴とする請求項 5～7 記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項 9】 該ポリケトン溶液が 0～250℃の温度範囲に相分離温度を有することを特徴とする請求項 5～8 記載のポリケトン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリケトン繊維およびその製造方法に関する。更に詳しくは、繊維としての引張強度のバラツキが少なく、撚糸などの後加工時における毛羽の発生が少ないポリケトン繊維、および高ひずみ速度で高倍率の熱延伸を行った場合に、単糸切れや糸切れが少なく、より高い強度および弾性率のポリケトン繊維を得る為の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素とエチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケル等といった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素とオレフィンが実質完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料、12月号、第5ページ、1997年）。ポリケトン繊維は、高強度、高弾性率であり、高温での寸法安定性、接着性に優れるため、タイヤコード、ベルト等の補強繊維、プラスチックの補強用繊維、といった産業資材用

の繊維への応用が期待されている。近年、自動車における環境問題のクローズアップにより、自動車の燃費を下げるためにタイヤ側からのアプローチが盛んに行われ、タイヤの補強材料として高強度・高弾性率である有機繊維の要求が高まっている。例えば、トラック・バス用において、燃費の向上を目的としてタイヤの回転時のひずみを抑制してタイヤの転がり抵抗を小さくするために弾性率の高い有機繊維が求められている。また、タイヤの質量を軽減するためにスチールタイヤコードのかわりに高強度・高弾性率の有機繊維のタイヤコードが採用されつつある。ポリケトン繊維は、高強度・高弾性率繊維であるとともにゴム接着性が優れた有機繊維であり、今後のタイヤコードとして適合性の高い新素材である。

### 【0003】

特に、エチレンと一酸化炭素の繰り返し単位からなるポリケトンには、ポリエチレンやポリビニルアルコールと同様に、分子鎖が平面ジグザグのコンフォメーションを取り得るため、延伸により高度に分子鎖を配向させることにより、スーパー繊維といわれる領域の高強度・高弾性率を有する繊維が得られ、高温での物性保持性や寸法安定性も最も高い繊維が得られる。このようなポリケトンは、熔融状態では化学架橋等のポリマー変性が急速に進行するために、熔融紡糸により繊維を製造することが困難であり、繊維化としては溶剤にポリケトンを溶解して成形を行う乾式又は湿式紡糸法の検討が行われてきた。例えば特開平 2 - 1 1 2 4 1 3 号公報、特開平 4 - 2 2 8 6 1 3 号公報、特表平 4 - 5 0 5 3 4 4 号公報、特表平 7 - 5 0 8 3 1 7 号公報等には、ヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール、レゾルシン／水等の有機溶剤を用いた湿式紡糸法が開示され、国際公開 9 9 / 1 8 1 4 3 号パンフレット、国際公開 0 0 / 0 9 6 1 1 号パンフレット、特開 2 0 0 1 - 1 1 5 0 0 7 号公報等では、例えば亜鉛塩、カルシウム塩、鉄塩等の金属塩の水溶液が溶剤として使用できることが開示されている。低毒性、不燃、安価で、紡糸安定性、溶剤回収性に優れる点で、後者の溶剤の方が工業用溶剤として優れていた。開示された湿式紡糸法で得られた繊維を、1 段または多段で高倍率の熱延伸を行うことにより、高強度・高弾性率のポリケトン繊維を製造することが可能となった。

### 【0004】

特開 2000-345431 号公報および特願 2001-61380 号公報には、延伸前のポリケトン繊維中に含有する重合触媒残渣量や溶剤の金属塩残量を小さくすることや、窒素化合物等の溶剤中への混入を抑制することにより、ポリマー変性を低減して、強度および弾性率の向上や毛羽や糸切れの発生を抑制することが開示されている。また、特開 2001-123326 号公報はポリマー変性を抑制する化合物を繊維中に含有させる技術が開示されている。特開 2001-207330 号公報には、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$ 、ポリケトン溶液中のポリマー濃度、紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度の適正な組み合わせにより、延伸工程での単糸切れによる毛羽の発生が低減され、優れた均質性を示すポリケトン繊維が製造可能となる技術が開示されている。特願 2001-27369 号公報には、3～12 倍で延伸後、一旦巻き取り、その後該延伸時よりも低い延伸速度で延伸倍率 1.01～10 倍延伸することにより、単糸切れによる毛羽の発生や糸切れが抑制されることが開示されている。

#### 【0005】

しかしながら、これら従来の技術で製造されたポリケトン繊維は、高弾性率・高引張強度であるが、引張強度のバラツキがやや大きくなる欠点がある。また、例えばタイヤコードに加工する際の撚糸工程で単糸切れが発生する等、後加工時の安定性にやや問題があることがわかった。特に、撚糸時の毛羽の発生は、コード強力の低下やタイヤ等のゴム製品中で繰り返しの伸縮を受けたときの強度低下が大きくなる問題があった。また、設備コストを考慮してより生産性を高めるためには、なるべく加熱ゾーンの短い延伸装置を用いて高速での延伸が可能、すなわち、なるべく高ひずみ速度で熱延伸が可能である方が有利であるが、従来の製造法では、このような高倍率かつ高ひずみ速度で延伸した場合、延伸の際に単糸切れが発生したり、低速で同じ倍率の延伸を行ったポリケトン繊維と比較すると強度や弾性率が低下する問題があった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、1) 強度のバラツキが小さく、撚糸工程において毛羽の発生が少ないポリケトン繊維の提供、2) 高倍率の熱延伸を高ひずみ速度で行った場合に、



単糸切れによる毛羽が少なく、同倍率の熱延伸を低ひずみ速度で行った場合と比較して強度および弾性率の低下が少ない製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため、ポリケトン繊維を製造する為の製造条件を検討し、ポリケトンの溶解、濾過、送液、紡糸口金からの吐出における温度や時間等の製造条件と、その結果としての熱延伸時の単糸切れ頻度および強度・弾性率の変化、および撚糸工程の安定性を詳細に検討した結果、ポリケトンの変性が適正な範囲であるポリケトン繊維、およびポリケトンに溶剤に溶解して紡糸口金から吐出されるまでのポリケトンの変性を規定した製造法により、上記の課題が解決されることがわかり、本発明をなすに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、

(1) 繰返し単位の95モル%以上が式(1)で示されるポリケトンからなるポリケトン繊維であって、該ポリケトン繊維をヘキサフルオロイソプロパノール中に0.1質量%となるように溶解し、石英セル中、走査速度=200nm/分、データ取り込み間隔=0.5nmで、該溶液の紫外線吸収スペクトルを測定したときに、210~240nm波長に見られる吸光度の極小値が0.5以下であることを特徴とするポリケトン繊維。

(2) ポリケトン繊維が、ポリケトンに亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維。

#### 【0009】

(3) 弾性率が200cN/dtex以上であることを特徴とする(1)または(2)記載のポリケトン繊維。

(4) 繰返し単位の95モル%以上が式(1)で示されるポリケトンに溶剤に溶解したポリケトン溶液を用いるポリケトン繊維の製造方法において、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトンが、210~240nm波長に0.5以下となる吸光度の極小値をもつ紫外線吸収スペクトルを与えることを特

徴とするポリケトン繊維の製造方法。尚、紫外線吸収スペクトルは、ポリケトン  
をヘキサフルオロイソプロパノール中に 0.1 質量%となるように溶解した溶液  
を、石英セル中、走査速度 = 200 nm/分、データ取り込み間隔 = 0.5 nm  
で測定する。

#### 【0010】

(5) 繰り返し単位の 95 モル%以上が式 (1) で示されるポリケトンを亜鉛  
塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水  
溶液に溶解したポリケトン溶液を用いるポリケトン繊維の製造方法において、ポ  
リケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間 (P 分  
間とする) を 1 分間ごとに区切り、(t-1) 分間目の加熱温度と t 分間目の加  
熱温度の相加平均を  $T_t$  (K) としたときに、式 (2) を満足することを特徴と  
するポリケトン繊維の製造方法。

尚、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間  
に 1 分未満の端数がある場合は、その端数は削除して P 分間とする。また、t は  
1 ~ P 分間までの自然数である。

#### 【0011】

(6) 式 (3) を満足することを特徴とする (5) 記載のポリケトン繊維の製  
造方法。

(7) 紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度が 60 ~ 100℃である  
ことを特徴とする (5) または (6) 記載のポリケトン繊維の製造方法。

(8) ポリケトンが 10 ~ 60℃の温度で 10 時間以内に溶解され、溶解後に  
60 ~ 80℃の温度で紡糸口金から吐出するまでの時間が 3 時間以内であることを  
特徴とする (5) ~ (7) 記載のポリケトン繊維の製造方法。

(9) 該ポリケトン溶液が 0 ~ 250℃の温度範囲に相分離温度を有すること  
を特徴とする (5) ~ (8) 記載のポリケトン繊維の製造方法。  
である。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンは、繰返し単位の 95 モル%以上が式 (1) で示されるものである。5 モル%未満の範囲で上記の式 (1) 以外の繰返し単位、例えば、式 (4) に示したもの等を含含有していても良い。

【0013】

【化 4】



【0014】

R は、エチレン以外の炭素数 1～30 の有機基であり、例えば、プロピレン、ブチレン、1-フェニルエチレン等である。これらの水素原子の一部又は全部が、ハロゲン基、エステル基、アミド基、水酸基、エーテル基で置換されていてもよい。もちろん、R は 2 種以上であってもよく、例えば、プロピレンと 1-フェニルエチレンが混在していてもよい。より高強度、高弾性率が達成可能で、高温での強度、弾性率の保持性が優れるという観点で繰返し単位の 97 モル%以上が上記の式 (1) で示されるポリケトンであることが好ましく、より好ましくは 100 モル%である。

【0015】

また、ポリケトン繊維の極限粘度  $[\eta]$  は、特に制限はないが、値が大きいほどポリケトン繊維の強度が高く、熱に対する耐性も高い傾向があり、 $1 \text{ dl/g}$  以上が好ましく、 $2 \text{ dl/g}$  以上がさらに好ましい。

本発明のポリケトン繊維は、該ポリケトン繊維をヘキサフルオロイソプロパノール中に 0.1 質量%となるように溶解し、石英セル中、走査速度 =  $200 \text{ nm/分}$ 、データ取り込み間隔 =  $0.5 \text{ nm}$  で、該溶液の紫外線吸収スペクトルを測定したときに、 $210 \sim 240 \text{ nm}$  波長に見られる吸光度の極小値（以下  $A_{\text{min}}$  とする）が 0.5 以下であることに特徴がある。紫外線吸収スペクトルの参考例は、実施例中の図 1～図 2 に示した。 $A_{\text{min}}$  が 0.5 より大きい場合、強度のバラツキが大きくなり、撚糸工程における毛羽の発生が多くなる。ポリマーの変性物、特に架橋物が存在する部分が脆く、弱くなっているためと考えられる。

強度のバラツキを小さくし、撚糸工程での毛羽発生を抑制する効果がさらに大きい点で  $A_{min}$  は 0.4 以下であることが好ましく、0.3 以下であることがさらに好ましい。

#### 【0016】

本発明のポリケトン繊維は、強度および弾性率が高い方がタイヤコード用途等の産業資材用として好ましいが、特に剛性が高いことが要求されており、弾性率が重要である。弾性率が高いほど、すなわち分子鎖が配向して結晶化度が高いポリケトン繊維ほど強度のバラツキが大きくなりやすいため、本発明のポリケトン繊維の有効性が高い。好ましい弾性率としては、 $200 \text{ cN/dtex}$  以上であり、さらに好ましくは  $300 \text{ cN/dtex}$  以上、最も好ましくは  $400 \text{ cN/dtex}$  以上である。強度としては、産業資材としての性能発現の観点から  $10 \text{ cN/dtex}$  以上が好ましく、より好ましくは  $15 \text{ cN/dtex}$  以上、更に好ましくは  $20 \text{ cN/dtex}$  以上である。

#### 【0017】

本発明のポリケトン繊維は、ポリケトンを亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用いて製造されたものである方が好ましい。特開平 2-112413 号公報、特開平 4-228613 号公報、特表平 4-505344 号公報、特表平 7-508317 号公報等に見られる、ヘキサフルオロイソプロパノール、 $m$ -クレゾール、レゾルシン／水等の有機溶剤を用いた湿式紡糸法では、ポリケトン繊維から溶剤を完全に除去することが困難であり、溶剤が残った状態で乾燥、延伸等で加熱した場合、前述の  $A_{min}$  が大きくなりやすい。一方、金属塩水溶液を溶剤に用いた湿式紡糸法では溶剤は除去しやすいが、ポリケトン繊維中に金属塩が残留することがあり、金属塩の残留量は少ない方が好ましい。ポリケトンの重合触媒として使用する金属化合物を含めて、ポリケトン繊維中に含まれる金属元素量の和は繊維重量対比  $100 \text{ ppm}$  以下が好ましい。 $50 \text{ ppm}$  以下がさらに好ましく、 $10 \text{ ppm}$  以下が最も好ましい。尚、金属塩水溶液の詳細な説明は後述する。

#### 【0018】

本発明のポリケトン繊維は、最大熱収縮応力が  $0.01 \sim 0.7 \text{ cN/dtex}$  であることが好ましい。熱収縮応力は高すぎると巻き取り時に巻きしまりが起こり、巻き取り機からパッケージを抜き取ることが困難となったり、加工時や使用時に熱を受けた際に収縮して製品形態に歪みが生じたり、場合によっては変形によって製品性能が著しく低下する問題が起こる。一方、最大熱収縮応力が  $0.01 \text{ cN/dtex}$  未満の場合、加工時に熱セットによる形態固定を行うことができず、製品に成形した際に緩みが発生しやすくなるという問題がある。このため、最大熱収縮応力として好ましくは  $0.01 \sim 0.6 \text{ cN/dtex}$ 、より好ましくは  $0.02 \sim 0.5 \text{ cN/dtex}$ 、特に好ましくは  $0.03 \sim 0.3 \text{ cN/dtex}$  である。

#### 【0019】

また、本発明のポリケトン繊維は、該繊維表面に繊維重量に対して  $0.2 \sim 7$  質量%の仕上げ剤を付与することが好ましい。仕上げ剤の付与した効果によって繊維—繊維動摩擦係数（以下、 $\mu$ と略記する）が  $0.01 \sim 1.5$  であることが好ましい。ここで仕上げ剤とは、繊維表面又は、繊維表面及び繊維の表層部に付着した液状又は固体状の繊維表面状態を改質する加工剤である。仕上げ剤の繊維上への付着量が  $0.2$  質量%未満では、耐摩耗性向上の効果が小さくなる。また、 $7$  質量%を越えると、繊維の走行時の抵抗が大きくなりすぎたり、仕上げ剤がロール、熱板、ガイド等に付着しそれらを汚すこととなる。好ましくは  $0.5 \sim 3.5$  質量%、更に好ましくは、 $0.7 \sim 1.5$  質量%である。もちろん、仕上げ剤の一部が繊維内部へ浸透していてもよい。 $\mu$  は、 $0.01 \sim 3.0$  であることが好ましい。 $0.01$  未満では繊維—繊維間の動摩擦が小さすぎて撚り工程ですべりが起こり、十分な撚り数を繊維に付与することはできない。また、 $\mu$  が  $3.0$  を越えると、仕上げ剤を付与していても繊維—繊維間の摩擦が大きすぎて撚り工程において繊維にダメージを与えやすく、その結果耐疲労性が低下しやすくなる。好ましくは  $0.1 \sim 2.7$  であり、更に好ましくは  $0.1 \sim 2.5$  である。

#### 【0020】

本発明で使用する仕上げ剤の種類については特に制限はないが、ポリケトン繊

維仕上げ剤の構成成分として化合物 (A) ~ (C) から選ばれた少なくとも 1 種を必須成分とし、その合計量が仕上げ剤中に 30 ~ 100 重量% 含有されている仕上げ剤が好ましい。このような仕上げ剤を付与することにより、ポリケトン繊維の表面に強固な油膜が形成し、この油膜によって繊維表面が滑るので、撚りを掛けても繊維が短期間に摩耗することがない。

(A) 分子量 300 ~ 2000 のエステル化合物

(B) 鉱物油

(C)  $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-(CH(CH_3)CH_2O)_m-R^2$

(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 までの有機基であり、 $n$ 、 $m$  は 1 ~ 500 である。エチレンオキシド単位とプロピレンオキシド単位はブロック共重合であってもランダム共重合であってもよい。) 更に、制電性を付与するために、公知のリン酸塩、亜リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩を仕上げ剤中に 0.5 ~ 20 質量% の範囲で混合してもよい。

#### 【0021】

以下に、本発明のポリケトン繊維の製造方法を説明する。

本発明に用いるポリケトンの化学構造は、本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンと同一である。また、本発明で使用するポリケトンの極限粘度  $[\eta]$  は、値が大きいほどポリケトン繊維の強度および弾性率が高いものが得られる傾向があり、 $[\eta]$  が 3 dl/g より小さい場合には高強度が得られにくくなるため 3 dl/g 以上であることが好ましい。ただし、 $[\eta]$  が 20 dl/g より大きい場合、溶解性や紡糸性が悪くなる傾向が見られることから、20 dl/g 以下であることが好ましい。好ましい  $[\eta]$  の範囲としては 3 ~ 18 dl/g であり、さらに好ましくは、5 ~ 15 dl/g である。尚、ポリケトン繊維の原料となるポリケトンの製造方法については、公知の方法をそのまま、あるいは修正して用いることができる。

#### 【0022】

以上のポリケトンに溶剤を溶解する。溶剤は、ヘキサフルオロイソプロパノール、 $m$ -クレゾール、レゾルシン/水等の有機溶剤溶剤であっても、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩等の金属塩水溶液であってもよいが、前述したよう

に工業溶剤として優れている点、残溶剤による乾燥や延伸時のポリマー変性の程度が小さい理由で金属塩水溶液が溶剤として好ましい。

#### 【0023】

本発明のポリケトン溶液中のポリマー濃度は0.1～40質量%であることが好ましい。ポリマー濃度が0.1質量%未満では濃度が低すぎて、紡糸工程において、繊維状に形成することが困難になる欠点を有する他、繊維の製造コストが高くなりすぎる欠点を有する。また、40質量%を越えるともはやポリマーが溶剤に溶解しなくなる。溶解性、紡糸のしやすさ、繊維の製造コストの観点から、好ましくは1～30質量%、更に好ましくは3～20質量%である。尚、ここでいうポリマー濃度は、以下の式で定義される値である。

ポリマー濃度（質量%）＝

$$\text{ポリマーの質量} / (\text{ポリマーの質量} + \text{溶剤の質量}) \times 100$$

#### 【0024】

ポリケトンの溶解は、溶解機にポリケトンおよび溶剤を入れ、攪拌する一般的な方法により均一なポリケトン溶液を得ることが可能である。溶解機としては、1軸又は2軸の攪拌翼を有して攪拌効率に優れた公知のものが適用できる。1軸攪拌の溶解機としては、スパイラルや二重スパイラル翼を有したものが適している。2軸攪拌のバッチ式溶解機としては、例えば、自転と公転を有するフックを攪拌翼とするプラネタリーミキサー、双腕型ニーダーやバンバリーミキサーが適用され、連続溶解機としては、例えば、スクリュウ押出機やコニーダーが適用される。

#### 【0025】

溶解されたポリケトン溶液は、ギアポンプ等により溶解機から配管を通して、必要に応じて濾過等の工程を経て紡糸口金より吐出される。紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトンが、210～240nm波長に0.5以下となる吸光度の極小値（以後、吐出後 $A_{\min}$ とする）をもつ紫外線吸収スペクトルを与えることが必要である。尚、紫外線吸収スペクトルは、該ポリケトンヘキサフルオロイソプロパノール中に0.1質量%となるように溶解した溶液を、石英セル中、走査速度＝200nm/分、データ取り込み間隔＝0.5nmで測

定する。ポリケトン溶液の採取は紡糸口金より吐出された直後の溶液を採取することが、精度を高める点で好ましい。採取したポリケトン溶液のポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定するときには、ポリケトン中に残存する溶剤由来の有機物や金属塩の量が少ないことが好ましい。その残存量はポリケトンに対して1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。残存量は、有機物であればNMR等により測定が可能であり、金属塩であれば高周波プラズマ発光分光分析等の金属分析により測定が可能である。採取したポリケトン溶液から紫外線吸収スペクトルを測定するポリケトン繊維を得るためには、例えば、ポリケトン溶液の凝固剤に採取したポリケトン溶液を入れてポリケトンを析出させ、必要に応じて洗浄を行い、乾燥する。ポリケトン溶液の溶剤が金属塩水溶液であれば、水を凝固剤として用い、析出したポリケトンにさらに水で洗浄する。必要に応じて塩酸、硫酸、リン酸等を含んだpHが1～4の水溶液を用いて洗浄することができる。次に100～150℃の温度で乾燥を行う。

#### 【0026】

乾燥後のポリケトンとしての吐出後 $A_{min}$ は0.5よりも大きいと前述のポリケトン繊維の $A_{min}$ が0.5よりも大きくなり、延伸時の単糸切れ、および高ひずみ速度での延伸による強度および弾性率の低下が大きくなる。ポリケトン繊維の $A_{min}$ がより小さくなり、延伸時の単糸切れ、および高ひずみ速度での延伸による強度および弾性率の低下をより抑制する効果がより優れる点において、吐出後 $A_{min}$ は0.4以下が好ましく、0.3以下がさらに好ましい。

#### 【0027】

溶剤の種類、紡糸口金から吐出されるまでに加熱された温度およびその時間の組み合わせを変化させることで吐出後 $A_{min}$ が変化するため、これらの条件変更と吐出後 $A_{min}$ の測定を繰り返すことにより吐出後 $A_{min}$ が0.5以下とすることが可能である。亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の水溶液を溶剤に用いたときを例に挙げ、より具体的な製造方法について以下に説明する。

#### 【0028】

具体的に亜鉛塩としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等があり、カルシ



ウム塩としては、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化カルシウム等があり、チオシアン酸塩としては、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム等がある。これらの塩の内、ポリケトンの溶解性、溶剤のコスト、水溶液の安定性の点で塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等のハロゲン化亜鉛、臭化カルシウムが好ましく、特に好ましくは塩化亜鉛である。また、ポリケトンの溶解濃度アップ、繊維物性の向上や溶剤のコストダウン目的として、複数の塩を混合してもかまわない。また、上記の塩以外で水に溶解する金属塩が本発明の目的を阻害しない範囲で混合されていてもよい。例えば、ポリケトンの可溶濃度向上および溶剤のコストダウンを目的に塩化亜鉛に塩化カルシウム、塩化ナトリウムを混合することが好ましく、繊維物性の向上には塩化亜鉛、塩化カルシウムと塩化リチウムまたはチオシアン酸カルシウムを混合することが好ましい。

#### 【0029】

また、以上の溶剤を用いて得られるポリケトン溶液は、より高強度・高弾性率のポリケトン繊維が得られやすいという点から、0～250℃の温度範囲に相分離温度が存在することが好ましい。相分離温度とは、実質的に均一に溶解したポリケトン溶液を徐々に冷却したとき、溶剤にポリケトンが溶けなくなり溶液が不均一な状態になり始める温度のことである。この不均一な状態は光の透過性で判断することが可能で、溶液が不均一になると光の散乱が増加するため白濁し、不透明になる。本発明では、実質的に均一に溶解されたポリケトン溶液（このときの溶液における光の透過度を初期透過度とする）を1時間に10℃のスピードで徐々に冷却したとき（このときの溶液における光の透過度を透過度とする）に、光の透過度の減少率が10%となった時の温度を相分離温度と定義する。尚、光の透過度の測定は、実施例に示した方法で行った。また、光の透過度の減少率は以下の式で定義される値である。

$$\text{光の透過度の減少率 (\%)} = (\text{初期透過度} - \text{透過度}) / \text{初期透過度} \times 100$$

#### 【0030】

また、実質的に均一に溶解されたポリケトン溶液をガラスのセルに入れ、1時間に10℃のスピードで徐々に冷却してガラスセルを通して反対側で文字を観察

したときに、文字がぼやけ始めたときの温度を相分離温度としても上述の方法とほぼ同じ結果が得られる。相分離温度が250℃より高い場合、均一なポリケトン溶液を作成することが困難で紡糸口金からの吐出が不安定になる。また、0℃以下では凝固が遅く、紡糸速度が高められない欠点がある。同様な観点から、相分離温度は、10～150℃が好ましく、さらに好ましくは30～100℃ある。相分離温度は、溶剤の金属塩組成、ポリマー濃度およびポリマー分子量により異なり、0～250℃の温度範囲に相分離温度を持つようなポリケトン溶液は、金属塩の種類、金属塩の組成、金属塩濃度、ポリケトン濃度、ポリケトンの $[\eta]$ を調整することにより達成可能である。好ましいポリケトン溶液の組成としては、例えば金属塩が塩化カルシウムと塩化亜鉛、その質量比が68.0/32.0～61.0/39.0（塩化カルシウム/塩化亜鉛）、金属塩の水溶液の塩濃度が59.0～64.0質量%、ポリケトンの $[\eta]$ が5～10、ポリマー濃度が5～10質量%である。別の例としては、金属塩が塩化カルシウムと塩化亜鉛と塩化リチウムで、塩化カルシウムと塩化リチウムに対する塩化亜鉛質量比が68.0/32.0～61.0/39.0（塩化カルシウム+塩化リチウム/塩化亜鉛）、塩化カルシウムと塩化リチウムの質量比が90/10～65/35（塩化カルシウム/塩化リチウム）、金属塩の水溶液の塩濃度が59.0～64.0質量%、ポリケトンの $[\eta]$ が5～10、ポリマー濃度が5～10質量%である。

#### 【0031】

ポリケトンが亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間（P分間とする）を1分間ごとに区切り、 $(t-1)$ 分間目の加熱温度と $t$ 分間目の加熱温度の相加平均を $T_t$ （°K）としたときに、式（2）を満足することが必要である。

#### 【0032】

【数3】

$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[ \exp \left( \frac{-8547}{T_t} \right) \right] \leq 1.00 \quad (2)$$

【0033】

ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの間とは、ポリケトンが溶剤である該金属塩水溶液に接触したときからであり、攪拌溶解、脱泡、濾過および配管中の移動等の工程を経て紡糸口金を通してポリケトン溶液が吐出されるときまでをいう。本発明者らは、前述の吐出後  $A_{min}$  の変化とポリケトンが該金属塩水溶液と接触し加熱されるときとの温度との関係を詳細に観察した結果、吐出後  $A_{min}$  の上昇速度と温度との間には化学反応に見られるアレニウス型の関係式が成り立つことを見出した。そして、その係数を求め、実験結果と合うように上記の式(2)を構築した。ポリケトンが該金属塩水溶液に接触したとき(0分間)から紡糸口金から吐出されるまで、1分間ごとに時間を区切っていき、一分未満の端数を削除したときの紡糸口金から吐出されるまでの時間をP分間とする。したがって、 $t$ は1～Pの自然数である。そして、( $t-1$ )分目と $t$ 分目の間の温度； $T_t$ は( $t-1$ )分後の温度と $t$ 分後の温度の和を2で割ったときの値、すなわち相加平均の値とする。以下に例を挙げてSの算出方法を記載する。例えば、50℃で5時間溶解し、溶液が配管を通過する間(30分間)に比例的に80℃まで温度を上げ、さらに80℃で濾過および配管を通して紡糸口金からポリケトン溶液を吐出されるまでの滞留時間が1時間であったとすると、 $t=1 \sim 300$ 分間のときは $T_t=323^\circ \text{K}$ で一定であり、 $t=301$ のとき $T_{301}=323.5^\circ \text{K}$ 、 $t=302$ のとき $T_{302}=324.5^\circ \text{K}$ 、・・・、 $T_{330}=352.5^\circ \text{K}$ であり、 $t=331 \sim 390$ 分間のときは $T_t=353^\circ \text{K}$ で一定であり、Sは0.49である。このSが大きいほど前述の吐出後  $A_{min}$  が大きくなり、ポリケトン溶液中でポリケトンが分子間もしくは分子内で化学架橋反応を起こした変性物が多く発生するようになる。その結果、後述する熱延伸工程において、ポリケトンの変性物の存在が熱延伸を阻害

するために、単糸切れやひどい場合は糸の切断を引き起こしやすくなり、また分子配向が乱れるために延伸後の強度・弾性率の低下や強度のバラツキが大きくなる。Sが1.0より大きい場合、吐出後 $A_{min}$ が0.5より大きくなり、強度のバラツキが大きくなり、高倍率の熱延伸を高ひずみ速度で場合には、単糸切れによる毛羽が多く発生し、低ひずみ速度で熱延伸を行った場合と比較して強度および弾性率の低下が大きくなる。吐出後 $A_{min}$ の値をより小さくし、延伸時の単糸切れ、および高ひずみ速度での延伸による強度および弾性率の低下をより抑制するためには、Sは0.6以下が好ましく、0.3以下がさらに好ましい。

#### 【0034】

ポリケトンの溶解は、溶解機にポリケトンおよび溶剤を入れ、攪拌する事により均一なポリケトン溶液を得ることが可能である。攪拌するときの温度に制限はないが、攪拌する温度が250℃より高くなるとポリケトンが化学架橋等の変性を起こす速度が速く、均一なポリケトン溶液を得ることが困難となるため、250℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは150℃以下である。Sを小さくするためには、溶解温度を低くしかつ溶解時間を短くすればよいが、そのためにはニーダー等の強い剪断力で効率的に攪拌可能な装置を用いて溶解することが好ましい。

#### 【0035】

また、脱泡は、減圧下または大気圧下で放置すれば可能であるが、ポリケトン溶液の粘度が高い場合には、多くの時間がかかる。その場合は、好ましくは13.3 kpa以下、さらに好ましくは1.33 kpa以下、最も好ましくは0.133 kpa以下に減圧した状態で溶解機にポリケトンおよび脱泡した溶剤を注入し、空気の混入を抑制して攪拌することにより、気泡が無く実質的に均一なポリケトン溶液が得られる。この方法を用いると、よりSを小さくすることが可能となる。

#### 【0036】

その後、必要に応じてポリケトン溶液を濾過し、配管を通してギアポンプ等により紡糸口金まで送り吐出を行う。濾過や配管中での加熱温度はなるべく低くすることがSを小さくする点で好ましいが、濾過器や配管中をポリケトン溶液が移

動する際の圧力や、ポリケトン溶液が相分離温度を有する場合は相分離温度を考慮して適宜調整される。また、紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度は 60～100℃であることが好ましい。60℃より低い場合または 100℃より高い場合には、延伸後の達成強度がやや低くなる傾向がある。同様な観点で 70～90℃がさらに好ましい。

#### 【0037】

さらに、S を 1.0 以下にする具体的で好ましい方法の例を示すと、ポリケトンが 10～60℃の温度で 10 時間以内に溶解され、溶解後に 60～80℃の温度で紡糸口金から吐出するまでの時間が 3 時間以内である方法である。加熱温度が高い場合には、溶解時間や濾過および配管中に滞留する時間を短くすれば良いが、工業的に長期間連続運転を行う場合にデッドスペースに長時間滞留して、やがては製品の物性のバラツキや糸切れ等のトラブル発生に至る傾向が見られる。

#### 【0038】

したがって、連続運転がより長期間可能であるという点で、溶解時の加熱温度は 60℃以下であることが好ましく、50℃以下がさらに好ましい。また、冷却コストのアップおよび溶解時間が長くなり溶解機の大きさや台数の増加による設備コストアップの問題から 10℃以上が好ましい。紡糸口金から吐出する温度は、前述した理由で 60℃以上が好ましく、70℃以上がさらに好ましい。また、紡糸口金から吐出する温度は、前述の長期運転における問題から 80℃以下が好ましい。また、ポリケトン溶液の高温状態をなるべく短時間とし、溶解を低温で長時間行うことにより溶解の均一性を高めることを重視した場合には、溶解時間を長くし、溶解後に 60～80℃の温度で紡糸口金から吐出するまでの時間を短くする方法が好ましい。ただし、溶解時間が長すぎると溶解機の大きさや台数の増加による設備コストアップの問題が生じるため、溶解時間は 10 時間以内が好ましく、8 時間以内がさらに好ましい。

#### 【0039】

紡糸口金より吐出されたポリケトン溶液は、凝固浴中で繊維状に固化され、必要に応じて洗浄や乾燥を行った後、熱延伸することによりポリケトン繊維が得られる。

凝固浴には水や金属塩水溶液等が用いられ、凝固浴の温度は、延伸後の達成強度が高いことから 30℃以下が好ましく、ポリケトン溶液に相分離温度が存在する場合には相分離温度以下であることが好ましく、相分離温度より 30℃以下であることがさらに好ましい。ただし、凝固浴の温度が -50℃より低い温度では、凝固速度が小さくなり紡糸速度が高められないこと、および冷却コストのアップの点から -50℃以上が好ましい。凝固繊維を凝固浴より引き上げ、洗浄して繊維中の金属塩を除去する。洗浄剤としては、水または塩酸、硫酸、リン酸等を含んだ pH が 4 以下の水溶液を用いることができる。洗浄剤の温度の制限はないが、40℃以上が好ましく、更に好ましくは 50～95℃である。洗浄方法としては、洗浄剤の入った浴中に糸をくぐらせる方法や、糸の上または／および下から洗浄剤を吹きかける方法等があり、もちろんこれらの方法を組み合わせてもよい。熱延伸の前に水分を除去するために乾燥することが好ましい。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機、ネットプロセス型乾燥機等、公知の設備でよく、乾燥温度は強度が高いポリケトン繊維が得られる点で、150～250℃が好ましい。

#### 【0040】

このようにして得られた繊維を熱延伸することにより、強度および弾性率が高いポリケトン繊維が得られる。熱延伸は、温度 100～300℃で行い、延伸段数は一段で行っても、延伸温度を徐々に高くして多段で行ってもかまわないが、トータル延伸倍率を高くできることおよび延伸速度を早くできる点で多段延伸が好ましい。トータル延伸倍率は、高強度・高弾性率の繊維を得られやすいことから 12 倍以上であることが好ましい。ひずみ速度は大きいほど短い加熱長で延伸速度を高めることが可能で、設備費を小さくできる点および生産速度を高められる点で好ましい。12 倍以上の延伸倍率において、ひずみ速度（多段延伸の場合は最小のひずみ速度）が 0.06 秒<sup>-1</sup> 以上であることが好ましく、0.10 秒<sup>-1</sup> 以上がさらに好ましい。高倍率の延伸ほどひずみ速度を大きくすることが困難であり、高倍率の延伸を高ひずみ速度で熱延伸を行った場合には、達成する強度および弾性率の低下が著しくなる傾向があるため、1.00 秒<sup>-1</sup> 以下が好ましく、0.50 秒<sup>-1</sup> 以下がさらに好ましい。尚、ひずみ速度は下式で定義され

る値である。

$$\text{ひずみ速度 (秒}^{-1}\text{)} = (V_2 - V_1) / L$$

(式中、 $V_1$  は延伸のフィード速度 (m/秒)、 $V_2$  は延伸の引取り速度 (m/秒)、 $L$  は加熱長 (m) )

#### 【0041】

熱延伸は、例えばフィードロールと引取りロールの速度規制ロール間において繊維を加熱することにより行うことができる。このように規制ロール間で加熱されている繊維の長さが加熱長である。また、この組み合わせの数が熱延伸の段数である。繊維を加熱する方法としては、ホットロールまたはホットプレート上、あるいは加熱炉を用いて加熱気体中を走行させる方法や、繊維にレーザーやマイクロ波または赤外線を照射して加熱する方法等、公知の方法をそのまままたは改良して採用することができる。

#### 【0042】

本発明を、以下、実施例により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

##### (1) 極限粘度

極限粘度  $[\eta]$  は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

$$C \rightarrow 0$$

式中の  $t$  および  $T$  は、ヘキサフルオロイソプロパノール (セントラル硝子 (株) 社製) および該ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の 25℃での粘度管の流過時間である。 $C$  は上記希釈溶液の濃度であり、ヘキサフルオロイソプロパノール 100ml 中のポリケトンの質量 (g) である。

#### 【0043】

##### (2) 光の透過度

加温および冷却の制御が可能なサンプルセルユニットが付属したレーザー式光散乱光度計 L S D - 101 (日本科学エンジニアリング (株) 社製) を用いて測定した。光源は波長が 632.8nm の He-Ne レーザーで、出力は 15mW

、ビーム径は1.50mm (1/e<sup>2</sup>にて) である。

### (3) 紫外線吸収スペクトルの測定

ポリケトン繊維100mgをヘキサフルオロイソプロパノール (セントラル硝子 (株) 社製) 100gに溶解し、これを石英ガラス製のセル中に入れ、紫外可視分光光度計V-530 (日本分光 (株) 社製) を用いて紫外線吸収スペクトルを測定した。測定条件は、走査速度=200nm/分、データ取り込み間隔=0.5nm、バンド幅=2.0nm、レスポンス=Quick、測定範囲=200~600nm、ベースライン=補正有り、である。

### 【0044】

### (4) 繊維の強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、JIS-L-1013に準じ、サンプル長=20cm、引張り速度=20cm/分で測定し、20回測定したときの平均値とした。

### (5) 強度のバラツキ

上述で得られた強度の平均値、最大値および最小値から、以下の式を用いて計算された値を強度のバラツキとした。

強度のバラツキ = (強度の最大値 - 強度の最小値) / 強度の平均値

### (6) 撚糸方法

撚糸機 (カジ鉄工 (株) 社製) を用いて、下撚り (Z方向)、及び上撚り (S方向) の撚糸を行った。尚、糸の送り速度が12m/分で、撚り数は、下撚り上撚り共に390回/mで行った。

### 【0045】

### 【実施例1】

塩化亜鉛/塩化リチウム/塩化カルシウム/水の質量比が22/10/30/38である水溶液を溶解機中で50℃に加温し、この水溶液に極限粘度が5.5dl/gで、実質的に繰り返し単位の100モル%が式(1)で示されるポリケトンポリマー濃度が7.5質量%となるように混合し、6.7kPaまで減圧脱法しながら6時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の



相分離温度は 42℃であった。

【0046】

得られたポリケトン溶液を溶解機中、50℃で保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、50℃で20  $\mu$ mのフィルターで濾過した。この間の滞留時間は30分間であった。その後、配管中で50℃から80℃に比例的に昇温し、直径0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9m/分で吐出した。尚、50℃から80℃への昇温過程は30分間であり、80℃に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は15分間であった。

【0047】

次いで、長さ10mmのエアギャップを通過させ、次いで、温度2℃の水からなる凝固浴中を通過させた後、20m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げ、ネルソンロール上に0.5%の塩酸および水を吹きかけて洗浄し、20m/分の速度で220℃のロール乾燥機を通して乾燥後、一旦巻き取ることなく4段の高ひずみ速度での延伸を行った。一段目の延伸条件は、240℃で5mの加熱長を通して20m/分と140m/分のロール間で延伸し(7.0倍)、ひずみ速度は0.40秒<sup>-1</sup>であった。二段目の延伸条件は、255℃で5mの加熱長を通して140m/分と210m/分のロール間で延伸し(1.5倍)、ひずみ速度は0.23秒<sup>-1</sup>であった。三段目の延伸条件は、265℃で10mの加熱長を通して210m/分と273m/分のロール間で延伸し(1.3倍)、ひずみ速度は0.11秒<sup>-1</sup>であった。四段目の延伸条件は、270℃で10mの加熱長を通して273m/分と328m/分のロール間で延伸し(1.2倍)、ひずみ速度は0.09秒<sup>-1</sup>であった。この紡糸を1時間行ったが、糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽も少なかった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.24であった。また、繊維の物性は、繊維度=305 d t e x、強度=18.2 c N/d t e x、伸度=5.2%、弾性率=433 c N/d t e x、強度のバラツキ=0.20であった。以上の紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、このときのSは0.35~0.38となる。紡糸評価が終了した後(溶解から2時間後)、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、これを30℃、0.1質量%の塩酸中に入れ、長

さが5 mm以下となるように細かく粉碎しながら凝固し、流水で10時間洗浄した後、105℃で5時間乾燥して水分を除去したポリケトン（ポリケトン中の塩化亜鉛と塩化カルシウムと塩化リチウムの残量の合計は100 ppmであった）の紫外線吸収吸収スペクトルを測定した結果、吐出後 $A_{min}$ は0.20であった。

#### 【0048】

一方、乾燥までは上記と同じ条件で行い、溶解後1時間から2時間の間で紡糸された乾燥後の糸を一旦巻き取り、次いで、1段および2段の延伸を行った後に一旦巻き取り、さらに、三段および四段の延伸を低ひずみ速度で行った。一段目の延伸条件は、240℃で5mの加熱長を通して10m/分と70m/分のロール間で延伸し（7.0倍）、ひずみ速度は0.20秒<sup>-1</sup>であった。二段目の延伸条件は、255℃で5mの加熱長を通して70m/分と105m/分のロール間で延伸し（1.5倍）、ひずみ速度は0.12秒<sup>-1</sup>であった。三段目の延伸条件は、265℃で10mの加熱長を通して40m/分と52m/分のロール間で延伸し（1.3倍）、ひずみ速度は0.02秒<sup>-1</sup>であった。四段目の延伸条件は、270℃で10mの加熱長を通して52m/分と62.4m/分のロール間で延伸し（1.2倍）、ひずみ速度は0.02秒<sup>-1</sup>であった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.27であった（図1にこの繊維の紫外線吸収スペクトルを示した）。また、繊維の物性は、繊度=299 dtex、強度=18.9 cN/dtex、伸度=4.9%、弾性率=471 cN/dtex、強度のバラツキ=0.12であり、毛羽は観察されなかった。低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかった。

#### 【0049】

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

尚、Sの計算は具体的には以下のようにおこなった。50℃、6時間（360分）で溶解を行っているため、 $T_1 \sim T_{360}$ はすべて323 Kであり、 $T_1$ のSは $(1.53 \times 10^8 \times \exp(-8547/323)) = 0.000493$ で

あり、これが360個あることになるので、この工程でのSは0.1775である。さらに50℃のままで溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、フィルターで濾過するまでの時間が30分間であるため、T361～T390はすべて323Kであり、T1と同じSが30個あるためこの工程でのSは0.0148である。その後、配管中で30分間で50℃から80℃に比例的に昇温した。この工程での1分後の温度は51℃であるため、T391=323.5KのときのSは0.000513となる。同様にT392=324.5KのときのSは0.000557、T393=325.5KのときのSは0.000604、T394=326.5KのときのSは0.000654、T395=327.5KのときのSは0.000709、T396=328.5KのときのSは0.000768、T397=329.5KのときのSは0.000831、T398=330.5KのときのSは0.000898、T399=331.5KのときのSは0.000971、T400=332.5KのときのSは0.001050、T401=333.5KのときのSは0.001134、T402=334.5KのときのSは0.001224、T403=335.5KのときのSは0.001321、T404=336.5KのときのSは0.001425、T405=337.5KのときのSは0.001536、T406=338.5KのときのSは0.001655、T407=339.5KのときのSは0.001783、T408=340.5KのときのSは0.001920、T409=341.5KのときのSは0.002067、T410=342.5KのときのSは0.002223、T411=343.5KのときのSは0.002391、T412=344.5KのときのSは0.002570、T413=345.5KのときのSは0.002761、T414=346.5KのときのSは0.002965、T415=347.5KのときのSは0.003184、T416=348.5KのときのSは0.003416、T417=349.5KのときのSは0.003665、T418=350.5KのときのSは0.003930、T419=351.5KのときのSは0.004212、T420=352.5KのときのSは0.004513であり、この工程のSは0.0574である。80℃に昇温後、紡口口金から吐出されるまでの時間は15分間であった

め、 $T_{421} \sim T_{435}$ はすべて353Kであり、 $T_{421}$ のSは0.00467であり、これが15個あることになるので、この工程でのSは0.07005である。紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、溶解機中の50℃での保温時間1～2時間が加算されるが、 $T_1$ のSが60～120個あることになり、このときのSは0.02958～0.05916となる。以上のSをすべて合計すると、Sの計算値は0.35～0.38となる。

#### 【0050】

##### 【実施例2】

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が22／10／30／38である水溶液を溶解機中で60℃に加温し、この水溶液に極限粘度が5.5 dl／gで、実質的に繰り返し単位の100モル%が式(1)で示されるポリケトンポリマー濃度が7.5質量%となるように混合し、6.7kPaまで減圧脱法しながら6時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。

#### 【0051】

得られたポリケトン溶液を溶解機中、60℃で保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、60℃で20 $\mu$ mのフィルターで濾過した。この間の滞留時間は30分間であった。その後、配管中で60℃から80℃に比例的に昇温し、直径0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9m／分で吐出した。尚、60℃から80℃への昇温過程は20分間であり、80℃に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は15分間であった。

#### 【0052】

以降の工程は、実施例1と同様に行い、高ひずみ速度での延伸による糸切れのトラブルはみられなかったが、単糸切れによる毛羽の発生は実施例1と比較して僅かに多かった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.37であった。また、繊維の物性は、織度＝310 d t e x、強度＝17.3 c N／d t e x、伸度＝5.4%、弾性率＝420 c N／d t e x、強度のバ

ラツキ=0.29であった。以上の紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、このときのSは0.61~0.68となる。紡糸評価が終了した後（溶解から2時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、実施例1と同じ処理をしたポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、吐出後 $A_{min}$ は0.36であった。

#### 【0053】

低ひずみ速度での延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.37であった。また、繊維の物性は、繊度=307 dtex、強度=18.8 cN/dtex、伸度=4.7%、弾性率=468 cN/dtex、強度のバラツキ=0.22であり、毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかったが、実施例1と比較するとやや大きい。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

#### 【0054】

##### 【実施例3】

50℃に加温され脱泡した塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が22／10／30／38である水溶液、および極限粘度が5.5 dl/gで、実質的に繰り返し単位の100モル%が式(1)で示されるポリケトン、ポリマー濃度が7.5質量%となるように二軸のニーダー溶解機に6.7 kPaまで減圧した状態で連続的に定量供給し溶解した。ニーダー中の滞留時間は30分間であったが、均一で透明なポリケトン溶液が得られた。このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。

#### 【0055】

得られたポリケトン溶液を50℃で保持したまま、ニーダー溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードした。50℃で20 μmのフィルターで濾過した。この間の滞留時間は30分間であった。その後、配管中で50℃から

80℃に昇温し、直径0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9m/分の速度で吐出した。尚、50℃から80℃への昇温過程は30分間であり、80℃に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は15分間であった。紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、実施例1と同じ処理をしたポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、吐出後 $A_{min}$ は0.15であった。Sは0.16であった。

#### 【0056】

高ひずみ速度での延伸は実施例1と同様に行った。糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽も実施例1よりさらに少なかった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.17であった。また、繊維の物性は、織度=309 dtex、強度=18.9 cN/dtex、伸度=5.6%、弾性率=466 cN/dtex、強度のバラツキ=0.15であった。

#### 【0057】

低ひずみ速度での延伸については、上記の高ひずみ延伸のサンプリングに続けて行った以外は、実施例1と同様に行った。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.19であった。また、繊維の物性は、織度=303 dtex、強度=19.3 cN/dtex、伸度=4.8%、弾性率=477 cN/dtex、強度のバラツキ=0.08であり、毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

#### 【0058】

##### 【実施例4】

極限粘度が8.6 dl/gで、ポリマー濃度が6.5質量%である以外は実施例1と同じ条件で行った。このポリケトン溶液の相分離温度は37℃であり、吐出後 $A_{min}$ は0.19であった。高ひずみ速度の延伸による糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽は実施例1とほぼ同程度であった。この繊維の

紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.22であった。また、繊維の物性は、織度=267 dtex、強度=20.8 cN/dtex、伸度=5.2%、弾性率=518 cN/dtex、強度のバラツキ=0.22であった。低ひずみ速度での延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.25であった。また、繊維の物性は、織度=263 dtex、強度=22.4 cN/dtex、伸度=4.8%、弾性率=532 cN/dtex、強度のバラツキ=0.18であり、毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

#### 【0059】

##### 【実施例5】

ポリケトン溶液を配管中での昇温を行わずに、紡糸口金から50℃で押し出した以外は、実施例1と同様にして行った。溶解が50℃、6時間であり、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、50℃で20  $\mu$ mのフィルターで濾過する工程が50℃、30分間、濾過後紡糸口金から吐出する工程が50℃、45分間であった。相分離温度は42℃であり、吐出後 $A_{min}$ は0.17であった。Sは0.24~0.27であった。

高ひずみ速度での延伸による糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽は実施例1より少なかった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.18であった。また、繊維の物性は、織度=306 dtex、強度=16.4 cN/dtex、伸度=5.2%、弾性率=415 cN/dtex、強度のバラツキ=0.10であった。

#### 【0060】

低ひずみ速度の延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.18であった。また、繊維の物性は、織度=305 dtex、強度=16.6 cN/dtex、伸度=4.8%、弾性率=420 cN/dtex、強度のバラツキ=0.06であり、毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかった。しかし、実施例 1 と比較して、強度・弾性率がやや低めであった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3 時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

#### 【0061】

##### 【実施例 6】

塩化亜鉛／塩化カルシウム／水の質量比が 57.5 / 17.5 / 25 である水溶液を溶剤として用いた以外は実施例 1 と同様にして行った。尚、このポリケトン溶液の相分離温度は 0 ~ 250℃ の間で観察されなかった。また、吐出後  $A_{min}$  は 0.19 であった。

高ひずみ速度の延伸による糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽は実施例 1 とほぼ同程度であった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$  は 0.21 であった。また、繊維の物性は、織度 = 306 d t e x、強度 = 15.6 c N / d t e x、伸度 = 5.6 %、弾性率 = 380 c N / d t e x、強度のバラツキ = 0.15 であった。

#### 【0062】

低ひずみ速度での延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$  は 0.26 であった。また、繊維の物性は、織度 = 305 d t e x、強度 = 16.2 c N / d t e x、伸度 = 4.8 %、弾性率 = 400 c N / d t e x であり、強度のバラツキ = 0.10 であり、毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下は小さかった。しかし、実施例 1 と比較して、強度・弾性率が低めであった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3 時間の撚糸において、毛羽の発生や糸切れのトラブルはなかった。

#### 【0063】

##### 【比較例 1】

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が 22 / 10 / 30 /



38である水溶液を溶解機中で80℃に加温し、この水溶液に極限粘度が5.5 dl/gで、実質的に繰り返し単位の100モル%が式(1)で示されるポリケトンポリマー濃度が7.5質量%となるように混合し、6.7 kPaまで減圧脱法しながら2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。

#### 【0064】

得られたポリケトン溶液を溶解機中、80℃で保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、80℃で20 μmのフィルターで濾過した。この間の滞留時間は30分間であった。その後、80℃を維持したまま配管中を通して、直径0.18 mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9 m/分の速度で吐出した。この間の滞留時間は45分間であった。

以降の凝固、洗浄、乾燥、延伸は実施例1と同様に行った。高ひずみ速度での延伸による糸切れのトラブルはみられなかったが、単糸切れによる毛羽は実施例1と比較してかなり多かった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.63であった。また、繊維の物性は、繊度=306 dtex、強度=14.2 cN/dtex、伸度=5.0%、弾性率=317 cN/dtex、強度のバラツキ=0.44であった。以上の紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、このときのSは1.19~1.47となる。紡糸評価が終了した後（溶解から2時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、実施例1と同じ処理をしたポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、吐出後 $A_{min}$ は0.59であった。

#### 【0065】

低ひずみ速度での延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.61であった（図2にこの繊維の紫外線吸収スペクトルを示した）。また、繊維の物性は、繊度=301 dtex、強度=17.6 cN/dtex、伸度=4.7%、弾性率=400 cN/dtexであり、強度のバラツキは0.37と大きかった。毛羽は観察されなかった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下が大きかった。また、実施例 1 と比較して、強度・弾性率がやや低めであった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3 時間の撚糸において、やや毛羽の発生が観察された。

#### 【0066】

##### 【比較例 2】

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が 22／10／30／38 である水溶液を溶解機中で 85℃ に加温し、この水溶液に極限粘度が 5.5 で、実質的に繰り返し単位の 100 モル％が式 (1) で示されるポリケトンポリマー濃度が 7.5 質量％となるように混合し、6.7 kPa まで減圧脱法しながら 2 時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を 1 時間に 10℃ の速度で 85℃ から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は 42℃ であった。

#### 【0067】

得られたポリケトン溶液を溶解機中、85℃ で保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、85℃ で 20  $\mu$ m のフィルターで濾過した。この間の滞留時間は 30 分間であった。その後、85℃ を維持したまま配管中を通して、直径 0.18 mm の孔が 250 個ある紡糸口金から 85℃、13.9 m/分の速度で吐出した。この間の滞留時間は 45 分間であった。

#### 【0068】

次の凝固、洗浄、乾燥、延伸は実施例 1 と同様にして行った。高ひずみ速度 (0.09 秒<sup>-1</sup>) の延伸による糸切れが数回発生し、単糸切れによる毛羽も比較例 1 と比較してもさらに多かった。この繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$  は 0.78 であった。また、繊維の物性は、織度 = 306 dte x、強度 = 13.3 cN/dte x、伸度 = 4.6%、弾性率 = 293 cN/dte x、強度のバラツキは 0.50 と大きかった。以上の紡糸評価は、溶解後 1 時間から 2 時間の間で行ったため、このときの S は 1.67 ~ 2.06 となる。

紡糸評価が終了した後（溶解から2時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、実施例1と同じ処理をしたポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、吐出後 $A_{min}$ は0.71であった。

低ひずみ速度での延伸により得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}$ は0.79であった。また、繊維の物性は、繊度=303 dtex、強度=16.1 cN/dtex、伸度=4.1%、弾性率=411 cN/dtexであり、強度のバラツキは0.68とさらに大きかった。毛羽は観察されなかった。

#### 【0069】

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度での熱延伸を行ったときの強度・弾性率の低下が大きかった。また、実施例1と比較して、強度・弾性率が低めであった。

低ひずみ速度で得られたポリケトン繊維の撚糸を行ったところ、3時間の撚糸において、比較例1より多い毛羽の発生が観察された。

#### 【0070】

実施例1～6および比較例1～2に記載したポリケトン繊維の製造条件および得られた繊維の性能をまとめたもの表1示す。

#### 【0071】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
ポリマー濃度	7.5	7.5	7.5	6.5	7.5	7.5	7.5	7.5
質量%								
ポリマー $[\eta]$	5.5	5.5	5.5	8.6	6.6	5.5	5.5	5.5
dl/g								
相分離温度	42	42	42	37	42	無し	42	42
℃								
吐出温度	80	80	80	80	50	80	80	90
℃								
吐出後 $A_{min}$	0.20	0.36	0.15	0.19	0.17	0.19	0.59	0.71
S	0.35~0.38	0.61~0.68	0.16	0.35~0.38	0.24~0.27	0.35~0.38	1.19~1.47	1.67~2.06
高ひずみ速度での延伸								
$A_{min}$	0.24	0.37	0.17	0.22	0.18	0.21	0.63	0.78
糸切れ発生状況	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	数回発生
毛羽発生状況	少ない	実施例1より僅かに多い	実施例1より少ない	実施例1と同等	実施例1より少ない	実施例1と同等	実施例1よりかなり多い	比較例1よりさらに多い
強度 cN/dtex	18.2	17.3	18.9	20.8	16.4	15.6	14.2	13.3
弾性率 cN/dtex	433	420	466	518	415	380	317	293
強度のバラツキ	0.20	0.29	0.15	0.22	0.17	0.15	0.44	0.50
低ひずみ速度での延伸								
$A_{min}$	0.27	0.37	0.19	0.25	0.18	0.26	0.61	0.79
毛羽発生状況	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
強度 cN/dtex	18.9	18.8	19.3	22.4	16.6	16.2	17.6	16.1
弾性率 cN/dtex	471	468	477	532	420	400	400	411
強度のバラツキ	0.12	0.22	0.08	0.18	0.06	0.10	0.37	0.68
撚糸での毛羽発生状況	無し	無し	無し	無し	無し	無し	やや発生	比較例1よりさらに多い

【0072】

**【発明の効果】**

本発明により、強度のバラツキが小さく、撚糸工程において毛羽の発生が少ないポリケトン繊維を提供することが可能となった。また、高倍率の熱延伸を高ひずみ速度で行った場合に、単糸切れによる毛羽が少なく、同倍率の熱延伸を低ひずみ速度で行った場合と比較して強度および弾性率の低下が少ない製造方法を提供することが可能となった。本発明のポリケトン繊維は、高強度・高弾性率で、より安定した品質を有し、より安価であるため、ゴム補強材、プラスチック補強剤の分野への展開が拡大され、特に燃費の向上を目的とした次世代のタイヤ用途への展開が期待される。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

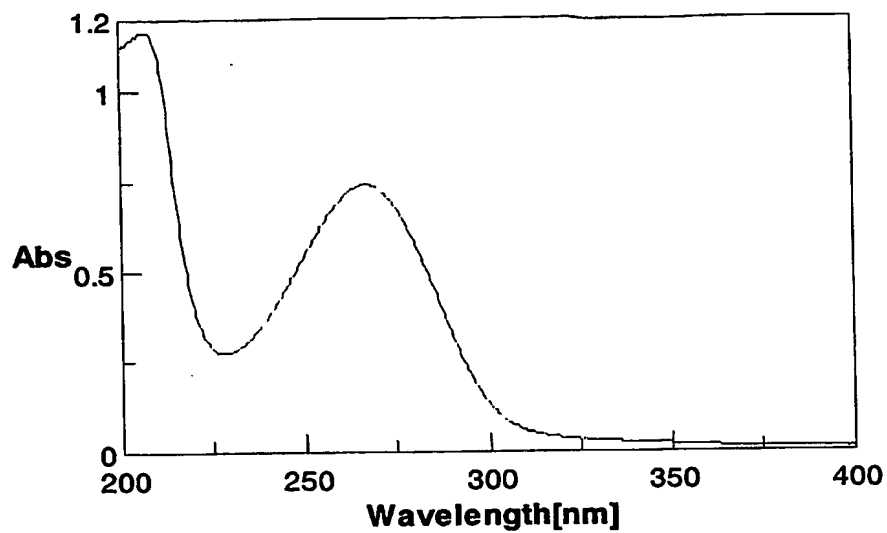
実施例 1 において、低ひずみ速度で四段延伸したポリケトン繊維の紫外線吸収スペクトルである。縦軸の A b s は吸光度、横軸の W a v e l e n g t h は波長を示す。

**【図 2】**

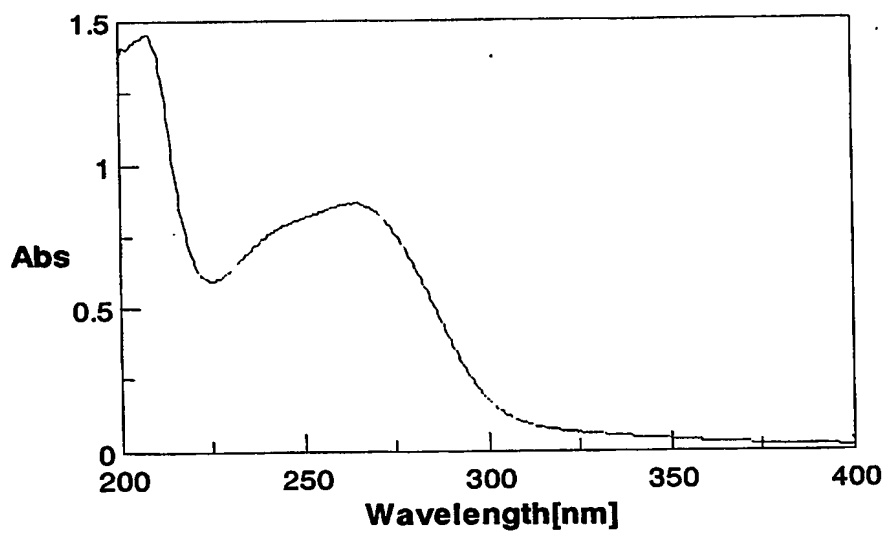
比較例 1 において、低ひずみ速度で四段延伸したポリケトン繊維の紫外線吸収スペクトルである。縦軸の A b s は吸光度、横軸の W a v e l e n g t h は波長を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 繊維としての引張強度のバラツキが少なく、後加工時における毛羽の少ないポリケトン繊維を提供する。

【解決手段】 繰返し単位の95モル%以上が化学式(1)で示されるポリケトンからなるポリケトン繊維であって、該ポリケトン繊維をヘキサフルオロイソプロパノール中に0.1質量%となるように溶解し、石英セル中、走査速度=200nm/分、データ取り込み間隔=0.5nmで、該溶液の紫外線吸収スペクトルを測定したときに、210~240nm波長に見られる吸光度の極小値が0.5以下であることを特徴とするポリケトン繊維。

【選択図】 選択図なし

特願 2002-252070

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社